

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C07D 239/42, A01N 47/36, C07D 251/12, 251/16, 251/46, 239/46, 239/52

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29899

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN,

CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI,

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

9. November 1995 (09.11.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/01344

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. April 1995 (12.04.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 15 049.0

29. April 1994 (29.04.94)

DE

(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: SCHNABEL, Gerhard; Lindenstrasse 14, D-63868 Großwallstadt (DE). WILLMS, Lothar, Königsteiner Strasse 59, D-65719 Hofheim (DE). BAUER, Klaus; Doorner Strasse 53d, D-63456 Hanau (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE).

SK, TJ, TM, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ACYLATED AMINOPHENYLSULPHONYLUREAS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE AS HERBICIDES AND PLANT-GROWTH REGULATORS

(54) Bezeichnung: ACYLIERTE AMINOPHENYLSULFONYLHARNSTOFFE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ALS HERBIZIDE UND PFLANZENWACHSTUMSREGULATOREN

(57) Abstract

The invention concerns compounds of formula (I) and their salts, W1, W2, R, n, R1, R2, R4, X, Y and Z being defined as in claim 1 and R³ meaning an acyl residue. These compounds are suitable as herbicides and plant-growth regulators. The herbicides can be prepared according to the variant processes of claim 5, the novel intermediate products (II), (IV), (VI) and (VIII)* of claims 9 and 10 being used.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin W¹, W², R, n, R¹, R², R⁴, X, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert und R³ einen Acylrest bedeutet, eignen sich als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren. Die Herbizide lassen sich nach den Verfahrensvarianten aus Anspruch 5 herstellen, wobei die neuen Zwischenprodukte (II), (IV), (VI) und (VIII)* der Ansprüche 9 und 10 eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland .	PL.	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	T.J	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1

Beschreibung

Acylierte Aminophenylsulfonylharnstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Es ist bekannt, daß heterocyclisch substituierte Phenylsulfonylharnstoffe, die am Phenylring eine Amino- bzw. eine funktionalisierte Aminogruppe tragen, herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen (EP-A-1515; EP-A-7687 (= US-A-4,383,113); EP-A-30138 (= US-A-4,394,506); US-A-4,892,946; US-A-4,981,509; EP-A-116518 (= US-A-4,664,695, US-A-4,6632,695)).

Außerdem wurden in der deutschen Patentanmeldung P 42 36 902.9 (WO-94/10154) bereits Phenylsulfonylharnstoffe vorgeschlagen, die am Phenylring in 2-Stellung eine Carboxygruppe oder eine von der Carboxygruppe abgeleitete Funktion und in 5-Stellung eine N-Alkyl-N-acyl-aminogruppe aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte heterocyclisch substituierte Phenylsulfonylharnstoffe als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren besonders gut geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) und deren Salze,

2

$$\begin{array}{c|c}
 & W^{1} \\
 & \parallel \\
 & C - N R^{1} R^{2} \\
 & S O_{2} - N H - C \longrightarrow N \longrightarrow Z \\
 & \parallel & \parallel & N \longrightarrow Z \\
 & \parallel & \parallel & N \longrightarrow Y
\end{array}$$
(1)

worin

W¹ ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,

W² ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 0,

R Halogen, Alkyl oder Alkoxy, und zwar unabhängig von anderen Substituenten R, wenn n größer 1 ist,

R¹ Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest,

R² Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest,

oder die Gruppe

NR¹R² einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 8 Ringatomen, der unsubstituiert oder substituiert ist und das N-Atom der Gruppe NR¹R² als Heteroringatom enthält und noch weitere Heteroringatome enthalten kann,

R³ einen Acylrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest,

X, Y unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio substituiert ist, oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy oder C_3 - C_6 -Alkinyloxy und

Z CH oder N bedeuten.

In der Formel (I) und den im folg nden verwendeten Formeln können die R ste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t-oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-3-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffoxyrest.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System,

4

beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise ein dem genannten Arylrest entsprechender Oxy-Rest, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl oder ein heteroaromatischer Rest bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen, z.B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc. Heteroaryl schließt auch einen heteroaromatischen Ring ein, der vorzugsweise 5- oder 6-gliedrig ist und 1, 2 oder 3 Heteroringatome, insbesondere aus der Gruppe N, O und S enthält. Im substituierten Fall kann der heteroaromatische Ring auch benzokondensiert sein.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält ein oder mehrere Heteroringatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er 5- oder 6-gliedrig und enthält 1, 2 oder 3 Heteroringatome. Der Rest kann z.B. ein wie oben definierter heteroaromatischer Rest oder Ring sein oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes • Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heteroaryl, ein substituierter bicyclischer Rest oder Ring oder ein substituierter bicyclischer Rest, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten R st, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3

5

Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azid, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Monound Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Monound Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Mono- und disubstituiertes Amino bedeutet z. B. Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, z. B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierter Iminocarbonsäuren, oder der Rest von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäure, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für

6

Phenyl gezeigt, oder Alkyloxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren, die von Formel (I) umfaßt sind, und deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO₂-NH-Gruppe oder auch andere acide Wasserstoffatome (z.B. aus COOH u.a.) durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basische Gruppen, wie z.B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCI, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

H oder Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Phenyl, wobei jeder der neun letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist und insgesamt bis zu 24 C-Atomen, vorzugsweise bis zu insgesamt 12, insbesondere bis zu insgesamt 8 C-Atomen enthält,

R² H oder Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, wobei jeder der drei letztg nannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist und insgesamt bis zu 24 C-Atomen, vorzugsweise bis zu insgesamt 12 C-Atomen, insbesondere bis zu insgesamt 8 C-Atomen enthält,

oder die Gruppe

- NR¹R² einen unsubstituierten oder substituierten heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, wobei die Gruppe bis zu insgesamt 18 C-Atomen, vorzugsweise bis zu insgesamt 12 C-Atomen enthält,
- R³ Acyl mit bis zu 24 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 12 C-Atomen, insbesondere bis zu 8 C-Atomen,
- R⁴ H oder Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, wobei jeder der 3 letztgenannten Reste bis zu 12 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 5 C-Atomen enthält, bedeuten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

- H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkinyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkenoxy, C₂-C₁₂-Alkinoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, wobei jeder der acht letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, CO-R⁵, OR⁶, NR⁷R⁸, SR⁹, SO-R¹⁰ und SO₂-R¹¹ substituiert ist, oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,
- H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkinyl, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, COR¹², OR¹³, NR¹⁴R¹⁵, SR¹⁶, SO-R¹⁷ und SO₂-R¹⁸ substituiert ist, oder die Gruppe
- NR¹R² einen heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S im Ring

enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, NO_2 , N_3 und CN substituiert ist,

- R^3 CO- R^{19} , CS- R^{20} , SO₂- R^{21} , SO- R^{21} oder C(= NR^{21})- R^{19} ,
- R⁴ H, C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl,
- R⁵ H, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₂-C₅-Alkenoxy, C₂-C₅-Alkinoxy, NR²²R²³ oder OH,
- R⁶ H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Haloalkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R^7 H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, CO-CH₃, CO-H, COOCH₃,
- R^8 H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl oder die Gruppe
- NR⁷R⁸ einen heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, NO₂, N₃ und CN substituiert ist,
- R⁹ H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R^{10} C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R¹¹ C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl, C_1 - C_5 -Alkoxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkenyl,
- R¹² einen Rest analog R⁵,
- R¹³ einen Rest analog R⁶,
- R¹⁴ einen Rest analog R⁷.
- R¹⁵ einen Rest analog R⁸

oder die Gruppe

NR¹⁴R¹⁵ eine Gruppe analog NR⁷R⁸,

R¹⁶ einen Rest analog R⁹,

9

- R¹⁷ einen Rest analog R¹⁰,
- einen Rest analog R¹¹,
- H, C1-C12-Alkyl, C2-C12-Alkenyl, C2-C12-Alkinyl, C1-C12-Alkoxy, C1-C12-Alkylthio, C2-C12-Alkenoxy, C2-C12-Alkinoxy, C3-C8-Cycloalkyl, C5-C8-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-Alkyl)-amino, N-C₁-C₄-Alkoxy-N-C₁-C₄-alkyl-amino, wobei jeder der 13 letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, CO-R²⁴, OR²⁵, NR²⁶R²⁷, SR²⁸, SOR²⁹ und SO₂R³⁰ substituiert ist, oder einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylaminorest,
- R²⁰ einen Rest analog R¹⁹,
- R²¹ einen Rest analog R11,
- R²² H, C1-C5-Alkyl, C2-C5-Alkenyl, C2-C5-Alkinyl, C1-C5-Alkoxy, C2-C5-Alkenoxy, C2-C5-Alkinoxy, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, Amino, mono- und disubstituiertes Amino, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, C1-C3-Alkylsulfinyl und C1-C3-Alkylthio substituiert ist,
- R²³ H, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₂-C₅-Alkenoxy, wobei jeder der 5 letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, Amino, mono- und disubstituiertes Amino, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfonyl und C₁-C₃-Alkylsulfinyl substituiert ist,

oder die Gruppe

- NR²²R²³ einen heterocyclischen Ring analog NR⁷R⁸, vorzugsweise einen Ring aus 5 oder 6 Ringatomen, der bis zu 2 weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiert ist,
- R²⁴ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, NH₂, mono- bzw. disubstituiertes Amino,

 R^{25} H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,

R²⁶ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, CO-CH₃, CO-H,

R²⁷ H, C₁-C₃-Alkyl

oder die Gruppe

NR²⁶R²⁷ eine Gruppe analog NR²²R²³,

 R^{28} H, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Haloalkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,

 R^{29} C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,

R³⁰ analog R²⁹,

W¹ O, S, vorzugsweise O,

W² O, S, vorzugsweise O,

X, Y unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio substituiert ist,

Mono- oder Di(C $_1$ -C $_4$ -alkyl)amino, C $_3$ -C $_6$ -Cycloalkyl, C $_3$ -C $_5$ -Alkenyl oder C $_3$ -C $_5$ -Alkinyloxy und

Z CH oder N

bedeuten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

H, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenoxy, C₂-C₆-Alkinoxy oder C₅-C₆-Cycloalkyl, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, CO-R⁵, OR⁶, NR⁷R⁸, SR⁹, SO-R¹⁰ und SO₂-R¹¹ substituiert ist, oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und

Nitro substituiert ist.

R² H, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, COR¹², OR¹³, NR¹⁴R¹⁵, SR¹⁶, SO-R¹⁷ und SO₂-R¹⁸ substituiert ist,

oder die Gruppe

 NR^1R^2 einen heterocyclischen Ring aus 5 oder 6 Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N und O im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist,

- R^3 CO- R^{19} , CS- R^{20} , SO₂- R^{21} oder C(= NR^{21})- R^{19} ,
- R⁴ H oder CH₃,
- R^5 H, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, $NR^{22}R^{23}$, OH,
- R^6 H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl,
- R⁷ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, CO-CH₃, CO-H, COOCH₃,
- R^8 H, C_1 - C_3 -Alkyl,

oder die Gruppe

 ${\rm NR}^7{\rm R}^8$ einen heterocyclischen Ring aus 5 oder 6 Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N und O im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere ${\rm C}_1$ - ${\rm C}_4$ -Alkylreste substituiert ist,

- R⁹ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl,
- R¹⁰ C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl,
- R¹¹ C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,
- R¹² einen Rest analog R⁵,
- .R¹³ einen Rest analog R⁶,
- R¹⁴ einen Rest analog R⁷,
- R¹⁵ einen Rest analog R⁸

oder die Gruppe

NR¹⁴R¹⁵ eine Gruppe analog NR⁷R⁸,

- R¹⁶ einen Rest analog R⁹,
- R¹⁷ einen Rest analog R¹⁰,

- R¹⁸ einen Rest analog R¹¹,
- R¹⁹ H, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₂-C₆-Alkenoxy, C₂-C₆-Alkinoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino oder N-C₁-C₄-Alkoxy-N-C₁-C₄-alkylamino, wobei jeder der 11 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, CO-R²⁴, OR²⁵, NR²⁶R²⁷, SR²⁸, SOR²⁹ und SO₂R³⁰ substituiert ist, oder einen Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylaminorest, der unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist,
- R²⁰ einen Rest analog R¹⁹,
- R²¹ einen Rest analog R¹¹,
- R^{22} H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, wobei jeder der 2 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Amino, Mono- und Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl und C_1 - C_3 -Alkylthio substituiert ist,
- H, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₂-C₅-Alkenoxy, wobei jeder der 5 letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, Amino, mono- und disubstituiertes Amino, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfonyl und C₁-C₃-Alkylsulfinyl substituiert ist,

oder die Gruppe

NR²²R²³ eine Gruppe analog NR⁷R⁸,

R²⁴ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, NH₂, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino,

R²⁵ H, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Haloalkyl,

R²⁶ H oder C₁-C₃-Alkyl,

R²⁷ H oder C₁-C₃-Alkyl

oder die Gruppe

NR²⁶R²⁷ eine Gruppe analog NR²²R²³,

R²⁸ H, C₁-C₃-Alkyl,

R²⁹ C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Haloalkyl,

13

R³⁰ analog R²⁹,

W¹ O, S, vorzugsweise O,

W² O, S, vorzugsweise O,

einer der Reste X und Y

Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_2 -Alkoxy und C_1 - C_2 -Alkylthio substituiert ist, oder Mono- oder Di(C_1 - C_2 -alkyl)amino,

vorzugsweise Halogen, Methyl oder Methoxy, und

der andere der Reste X und Y

 C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Haloalkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Haloalkoxy oder C_1 - C_2 -Alkylthio,

vorzugsweise Methyl oder Methoxy,

Z CH oder N, vorzugsweise CH, bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

- R¹ H, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl und C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiert ist,
- R² H, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy

oder die Gruppe

- NR¹R² einen heterocyclischen Ring aus 5 oder 6 Ringatomen, der bis zu einem weiteren Heteroringatom aus der Gruppe N und O im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere C₁-C₂-Alkylreste substituiert ist,
- R³ CO-R¹⁹, CS-R²⁰ oder SO₂-R²¹,
- R⁴ H oder CH₃,
- R¹⁹ H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_2 - C_4 -Alkenoxy, C_2 - C_4 -Alkinoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -

Alkylamino, Di- $(C_1-C_4-Alkyl)$ -amino, N- C_1-C_2 -Alkoxy-N- C_1-C_2 -alkyl-amino, wobei jeder der 10 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist.

oder einen Phenyl- oder Phenoxyrest, der unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl und C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiert ist,

R²⁰ einen Rest analog R¹⁹ und

 R^{21} C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl bedeuten.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind solche bevorzugt, in denen die Gruppe der Formel NHR 3 am Phenylrest in para-Stellung zur Gruppe CW 1 -NR 1 R 2 und in meta-Stellung zur SO $_2$ -Gruppe steht.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), die durch eine Kombination von obengenannten jeweils bevorzugt Resten gekennzeichnet sind.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel (II)

$$(R)_{n} \longrightarrow (W^{1} - NR^{1}R^{2})$$

$$| SO_{2}NH_{2}$$

$$| R^{3}$$

mit einem heterocyclischen Carbamat der Formel (III),

$$R \circ O - CO - NR \stackrel{4}{\leftarrow} (\bigcirc Z)$$

$$(111)$$

worin R^o unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, umsetzt oder

b) ein Sulfonylisocyanat der Formel (IV)

$$(R)_{n} \xrightarrow{CW^{1}-NR^{1}R^{2}} (IV)$$

$$SO_{2}NCO$$

mit einem heterocyclischen Amin der Formel (V)

umsetzt oder

c) ein Sulfochlorid der Formel (VI)

$$(R)_{n} \xrightarrow{CW^{1}-NR^{1}R^{2}} (VI)$$

$$\downarrow SO_{2}CI$$

mit einem heterocyclischen Amin der genannten Formel (V) in Gegenwart eines Cyanats, z.B. eines Alkalimetallcyanats wie Natrium- oder Kaliumcyanat, umsetzt oder

 ein Sulfonamid der genannten Formel (II) mit einem (Thio-)Isocyanat der Formel (VII)

$$W^{2} = C = N - (V | I)$$

in Gegenwart einer geeigneten Base, wie z.B. Kaliumcarbonat oder Triethylamin, umsetzt,

wobei in den obigen Formeln (II) bis (VII) die Reste R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , W^1 , W^2 , X, Y und Z sowie der Index n wie in Formel (I) definiert sind und wobei in den Varianten a) - c) zunächst Verbindungen der Formel (I) erhalten werden, in denen W^2 ein Sauerstoffatom bedeutet.

Die Sulfonamide (II), die Sulfonylisocyanate (IV) und die Sulfonylchloride (VI) sind neue Verbindungen. Sie und ihre Herstellung sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (II) und (III) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in inerten Solventien, wie z. B. Dichlormethan, Acetonitril, Dioxan oder THF, bei Temperaturen von -10° C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels. Als Basen werden dabei beispielsweise organische Aminbasen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), insbesondere im Falle $R^{\bullet}=$ (subst.) Phenyl (vgl. EP-A-44807), oder Trimethyl- oder Triethylaluminium, letztere insbesondere im Fall $R^{\bullet}=$ Alkyl (vgl. EP-A-166 516), verwendet.

Man erhält die Verbindungen der Formel (II) z.B. aus N-(t-Butyl)-sulfonamiden der Formeln (VIII), (IX) und (X) (siehe Formel VIII $^{\circ}$, $Z^{\circ} = R^{3}NH$ -)

Ausgehend von Verbindungen der Formel (VIII), worin R, n, R¹, R², R³ und W¹ wie in Formel (I) definiert sind, erhält man Verbindungen der Formel (II) durch Umsetzung mit einer starken Säure. Als starke Säure kommen z.B. Mineralsäuren, wie H₂SO₄ oder HCl, oder starke organische Säuren, wie Trifluoressigsäure, in Frage. Die Abspaltung der t-Butylgruppe erfolgt bei Temperaturen zwischen -20°C und der jeweiligen Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise bei 0°C bis 40°C. Die Umsetzung kann in Substanz oder auch in einem Solvens, wie z.B. Dichlormethan oder Trichlormethan, durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formel (VIII) werden z.B. aus den Anilin-Derivaten der Formel (IX) (siehe Formel (VIII), R° = NH₂) durch Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen wie z.B. Säurechloriden, Säureanhydriden, Isocyanaten, Thioisocyanaten, Sulfochloriden oder Amidosulfochloriden erhalten (vgl. hierzu: A.L.J. Beckniter in J. Zabicky, "The Chemistry of Amides", S. 73-185, Interscience, New York, 1970; E.J. Corey et al., Tetrahedron Lett. 1978, 1051; H.J. Saunders, R.J. Slocombe, Chem. Rev. 43, 203 (1948); S. Ozaki, Chem. Rev. 72, 457, 469 (1972); G. Zölß, Arzneim.-Forsch. 33, 2 (1983); Houben-Weyl-Hagemann, "Methoden der organischen Chemie", 4. Aufl. Bd. E4,

18

S. 485 ff., Thieme Verlag Stuttgart, 1983;

J. Golinsky, M. Mohasza, Synthesis 1978, 823;

Houben-Weyl-Müller, "Methoden der organischen Chemie", 4. Aufl. Bd. IX, S. 338-400 und 605-622, Thieme Verlag Stuttgart, 1955;

Houben-Weyl-Klarmann, "Methoden der organischen Chemie", 4. Aufl. Bd. E 11/2, S. 1020-22, Thieme Verlag Stuttgart, 1985;

S. Krishnamurthey, Tetrahedron Lett. 23, 3315 (1982).).

Die genannten Aniline (IX) werden nach literaturbekannten Verfahren z.B. durch Reduktion der Nitrogruppen aus den Verbindungen (X) (siehe Formel (VIII), Z* = NO₂), z.B. durch katalytische Hydrierung oder durch Reduktion mit Eisen in essigsaurem Medium, erhalten (vgl. hierzu: H. Berrie, G.T. Neuhold, F.S. Spring, J. Chem. Soc. 1952, 2042; M. Freifelder, "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis: Procedures and Commentary", J. Wiley and Sons, New York (1978), Kap. 5).

Die Verbindungen der Formel (X) lassen sich ausgehend von den Benzoaten der Formel (XI) durch Amidierung gewinnen:

$$\begin{array}{c|c} (R)_{n} & CW^{1}-OR^{\circ} \\ O_{2}N & SO_{2}NH \end{array} \qquad H-NR^{1}R^{2} \qquad (XII)$$

Die Amidbildung erfolgt durch Reaktion der Benzoate (XI) (R° = Alkyl) mit den Aminen der Formel (XII).Bei den Verbindungen der Formel (XI) und (XII) handelt es sich um literaturbekannte bzw. käufliche Edukte (vgl. z.B. deutsche Patentanmeldung P 42 36 902.9), oder die Verbindungen können analog allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Amide der Formeln (VIII), (IX) und (X) sind neue Verbindungen. Sie und ihre Herstellung sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Einen alternativen Zugang zu Verbindungen (XI) (W 1 = 0) bietet die folgende Synthesesequenz, die im folgenden am Beispiel der Verbindungen mit n = 0 erläutert ist.

Ausgehend von 2-Amino-nitrobenzoesäuren (XIII), beispielsweise 2-Amino-4-nitrobenzoesäure (XIIIa), erhält man die entsprechenden Benzoesäureester (XIV) ($R^o = AlkyI$) durch klassische Veresterung mit den entsprechenden Alkoholen (R^oOH) und einer geeigneten Säure, wie z.B. H_2SO_4 .

$$O_2N$$
 O_1N
 O_2N
 O_2N
 O_2N
 O_1N
 O_2N
 O_2N

Durch Diazotierung der Aminogruppe und nachfolgender Umsetzung mit $SO_2/CuCl_2$ erhält man das Sulfochlorid (XV) (Analog Meerwein, Chem. Ber. 90 (1957) 841-852).

Die Ammonolyse von Verbindungen der Formel (XV) mit t-Butylamin führt zu den Sulfonamiden der Formel (XI).

Die für die Umsetzung der Verbindungen (II) nach Variante a) benötigten Carbamate der Formel (III) sind literaturbekannt oder lassen sich analog bekannten Verfahren herstellen (vgl. EP-A-70 804 oder US-A-4,480,101).

Die Phenylsulfonylisocyanate der Formel (IV) lassen sich z.B. analog den Verfahren aus EP-A-184 385 aus Verbindungen der Formel (II), z.B. mit

Phosgen, herstellen.

Die Umsetzung der Verbindungen (IV) mit den Aminoheterocyclen der Formel (V) führt man vorzugsweise in inerten, aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan, Acetonitril oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels durch.

Die Umsetzung der Sulfochloride (VI) mit den Aminoheterocyclen der Formel (V) und Cyanaten wie Natriumcyanat und Kaliumcyanat erfolgt z. B. in aprotischen Solventien, wie z.B. Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart von Basen, z. B. 0,5 bis 2 Äquivalenten Base, oder in basischen aprotischen Solventien bei Temperaturen zwischen -10°C und 100°C, vorzugsweise -10°C und 60°C, insbesondere bei 15°C bis 40°C. Als Base oder basische aprotische Solventien kommen z.B. Pyridin, Picolin oder Lutidin oder eine Mischung aus diesen in Betracht (vgl. US-A-5,157,119).

Die (Thio-)Isocyanate der Formel (VII) sind nach literaturbekannten Verfahren erhältlich (EP-A-232067, EP-A-166516). Die Umsetzung der (Thio-)Isocyanate (VII) mit Verbindungen (II) erfolgt bei -10 °C bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, in einem inerten aprotischen Lösungsmittel, wie z. B. Aceton oder Acetonitril, in Gegenwart einer geeigneten Base, z. B. $N(C_2H_5)_3$ oder K_2CO_3 .

Die Salze der Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise in inerten Lösungsmitteln wie z. B. Wasser, Methanol, Aceton, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Toluol oder Heptan, bei Temperaturen von 0 bis 100° C hergestellt. Geeignete Basen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze sind beispielsweise Alkalicarbonate, wie Kaliumcarbonat, Alkali- und Erdalkalihydroxide, wie NaOH, KOH und Ca(OH)₂, Ammoniak oder eine geeignete Aminbase, wie Triethylamin oder Ethanolamin. Als Säuren zur Salzbildung eignen sich z.B. HCI, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

21

Mit den in den vorstehenden Verfahrensvarianten bezeichneten "inerten Lösungsmitteln" sind jeweils Lösungsmittel gemeint, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen inert sind, jedoch nicht unter beliebigen Reaktionsbedingungen inert sein müssen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielsweise einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Unkräuter wie z.B. Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, s wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge

vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung, z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchstauchung, eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativem Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

23

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemischphysikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside,
Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents
and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction
to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden,
"Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents
and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood,

"Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, anderen Herbiziden, Fungiziden, Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester

25

wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

26

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I) oder deren Salze.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 9th edition, The British Crop Protection Council, 1990/91, Bracknell, England, und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als literaturbekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z. B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

PCT/EP95/01344

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d. h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d. h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; aziprotryn; barban; BAS 516 H, d. h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; carbetamide; CDAA, d. h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d. h. Diethyldithiocarbaminsäure-2chlorallylester; CGA 184927, d. h. 2-[4-[(5-Chlor-3-fluor-2-pyridinyl)-oxy]phenoxy]-propansäure und 2-propynylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, pirifenop-butyl; chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cyanazine; cycloate; cycloxydim; cycluron; cyperquat; cyprazine; cyprazole; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, cinosulfuron; dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 177, d. h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-3H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d. h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; F6285, d. h. 1-[5-(N-Methylsulfonyl)-amino-2,4-dichlorophenyl]-3-methyl-4-difluoromethyl-1,2,4triazol-5-on; fenoprop; fenoxan, s. clomazon; fenoxaprop-ethyl; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und dessen Esterderivate; fluchloralin; flumetsulam; N-[2,6-Difluorphenyl]-5-methyl-(1,2,4)-triazolo[1,5a]pyrimidin-2sulfonamid; flumeturon; flumipropyn; fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; fluridone; flurochloridone; fluroxypyr; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosaten; haloxyfop und dessen Esterderivate; hexazinone; Hw 52, d. h. N-(2,3-Dichlorphenyl)-4-(ethoxymethoxy)-benzamid; imazamethabenz-methyl; imazapyr; imazaquin; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metobromuron; metolachlor; metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; MT 128, d. h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d. h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d. h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5benzyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenmedipham; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Esterderivate; propazine; propham; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prynachlor; pyrazolinate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; quinclorac; quinmerac; quinofop und dessen Esterderivate, quizalofop und dessen Esterderivate; quizalofop-ethyl; quizalofop-p-tefuryl; renriduron; dymron; S 275, d. h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2Hindazol; S 482, d. h. 2-[7-Fluor-3,4-dihydro-3-oxo-4-(2-propynyl)-2H-1,4benzoxazin-6-yl]-4,5,6,7-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d. h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansaure und -methylester; sulfometuron-methyl; sulfazuron; flazasulfuron; TCA; tebutam; tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d. h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4triazol-1-carboxamid; thiazafluron; thifensulfuron-methyl; thiobencarb;

29

tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; trimeturon; vernolate; WL 110547, d. h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser, und anschließend auf die Pflanzen, Pflanzenteile oder den landwirtschaftlich oder industriell genützten Boden, auf dem die Pflanzen stehen oder in dem sie heranwachsen oder als Saat vorliegen, appliziert. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

30

A. Chemische Beispiele

a) 2-Amino-4-nitro-benzoesäuremethylester

Ein Gemisch aus 118,8 g 2-Amino-4-nitro-benzoesäure, 1000 ml Methanol und 120 ml konz. Schwefelsäure wird 16 h zum Sieden erhitzt. Unter reduziertem Druck wird das Gemisch eingeengt, in Essigsäureethylester aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird die organische Phase eingeengt. Man erhält so 114,2 g (89 %) 2-Amino-4-nitro-benzoesäuremethylester mit einem Schmelzpunkt (Fp.) von 156-158°C.

b) 2-Chlorsulfonyl-4-nitro-benzoesäuremethylester

Zu einer Suspension aus 1300 ml Eisessig, 516 ml konzentrierter Salzsäure und 441,7 g (1,689 Mol) 2-Amino-4-nitro-benzoesäuremethylester (Bsp. a) wird bei einer Temperatur zwischen 13 und 15°C eine Lösung aus 122,3 g Natriumnitrit in 180 ml Wasser zugetropft. Nach 30 min. Rühren tropft man dieses Reaktionsgemisch zu einer mit SO₂ gesättigten Lösung aus 17 g Kupfer-II-chlorid und 1300 ml Eisessig bei ca. 26°C zu. Nach beendeter Gasentwicklung gießt man auf Eiswasser, saugt das ausgefallene Sulfochlorid ab, wäscht mit Wasser und erhält nach dem Trocknen 354,3 g 2-Chlorsulfonyl-4-nitrobenzosäuremethylester;

Fp.: 88-90°C.

c) N-tert.-Butyl-2-methoxycarbonyl-5-nitro-benzols:ulfonamid

Zu einer Lösung aus 384 g 2-Chlorsulfonyl-4-nitrobenzoesäuremethylester (Bsp. b) in 1500 ml Ethylacetat werden bei 0°C 206 g tert.-Butylamin zugetropft. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit Diisopropylether ausgerührt; Ausbeute an Sulfonamid: 377,6 g; Fp.: 122-124°C.

d) N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-nitro-benzolsulfonamid

Zu 115 g N-tert.-Butyl-2-methoxycarbonyl-5-nitro-benzolsulfonamid (Bsp. c) in 1500 ml Methanol werden ca. 200 g Dimethylamin eingegast. Das Gemisch wird eine Woche bei ca. 35°C gerührt. Man engt die Lösung unter reduziertem Druck ein, nimmt den Rückstand in Ethylacetat auf und wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird die org. Phase eingeengt. Man erhält 92 g an N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-nitro-benzolsulfonamid;

e) 5-Amino-N-tert.-butyl-2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonamid

Zu einer Suspension aus 22,0 g N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-nitro-benzolsulfonamid (Bsp. d), 18,2 g Ammoniumchlorid, 70 ml Wasser und 150 ml Methanol werden 23,6 g Zink-Pulver zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch bei 50°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird vom Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen des Feststoffes mit Ethylacetat wird das Filtrat eingeengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird die organische Phase eingeengt und der Rückstand wird mit Diisopropylether gewaschen; Ausbeute: 17,5 g; Fp.: 205-208°C.

WO 95/29899

 N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylaminobenzolsulfonamid

Zu einer Suspension aus 1,50 g 5-Amino-N-tert.-butyl-2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonamid (Bsp. e) und 1,46 g NaHCO₃ in 50 ml CH₃CN werden bei 0°C 0,47 g Chlorameisensäuremethylester zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen, mit 1N Salzsäure gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Man erhält so 1,48 g an N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylamino-benzolsulfonamid; Fp.: 184-188°C.

g) N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-formylamino-benzolsulfonamid

Ein Gemisch aus 0,34 ml Ameisensäure und 0,70 ml Essigsäureanhydrid wird 2 h auf 50°C erwärmt und mit einer Lösung aus 0,85 g 5-Amino-Ntert.-butyl-2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonamid (Bsp. e) und 3,5 ml Dimethylformamid (DMF) versetzt. Nach 4 h wird das Gemisch in Ethylacetat aufgenommen und nacheinander mit verdünnter Salzsäure und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Einengen der organischen Phase erhält man 0,88 g einer hochviskosen Substanz, die ohne weitere Reinigung in Folgereaktionen eingesetzt wird (Bsp. j).

h) N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-propionylamino-benzolsulfonamid

0,85 g 5-Amino-N-tert.-butyl-2-dimethylaminocarbonyl-benzolsulfonarnid (Bsp. e) wird bei 0°C in 3,5 ml DMF gelöst und mit 0,28 g Propionsäurechlorid und 0,50 ml Triethylamin versetzt. Nach 1 h Rühren bei 5°C wird das Gemisch in Ethylacetat aufgenommen und nacheinander

mit verdünnter Salzsäure und Wass r gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und d m Einengen der organischen Phase werden 0,60 g einer hochviskosen Substanz erhalten, die ohne weitere Reinigung in Folgereaktionen eingesetzt wird (Bsp. k).

i) 2-Dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylamino-benzolsulfonamid

1,48 g N-tert.-Butyl-2-dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylaminobenzolsulfonamid (Bsp. f) werden 18 h in 25 ml Trifluoressigsäure gerührt. Nach dem Abdestillieren der Säure wird der Rückstand in Toluol suspendiert. Nach dem erneuten Einengen erhält man 1,40 g des Sulfonamids;

Fp.: 75-77°C.

j) 2-Dimethylaminocarbonyl-5-formylamino-benzolsulfonamid

Analog Bsp. i werden 0,85 g N-tert.-Butyl-2-dimethylamino-carbonyl-5-formylamino-benzolsulfonamid (Bsp. g) mit 10 ml Trifluoressigsäure umgesetzt. Man erhält so 0,88 g einer hochviskosen Masse, die ohne weitere Reinigung in die unter Bsp. m beschriebene Umsetzung eingesetzt wird.

k) 2-Dimethylaminocarbonyl-5-propionylamino-benzolsulfonamid

Analog Bsp. i werden 0,80 g N-tert.-Butyl-2-dimethylamino-carbonyl-5-propionylamino-benzolsulfonamid mit 10 ml Trifluoressigsäure umgesetzt. Man erhält so 0,80 g einer hochviskosen Masse, die ohne weitere Reinigung in die unter Bsp. n) beschriebene Reaktion eingesetzt wird.

I) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl]-aminocarbonyl]-2-dimethyl-aminocarbonyl-5-methoxycarbonylamino-benzolsulfonamid (vgl. Bsp. 53 aus Tabelle 1)

Eine Suspension aus 1,40 g 2-Dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylamino-benzolsulfonamid (Bsp. i) und 1,28 g 4,6-Dimethoxy-2-phenoxycarbonylamino-pyrimidin in 30 ml CH₃CN wird mit DBU bei 0°C versetzt. Anschließend läßt man die Reaktionstemperatur langsam auf Raumtemperatur steigen. Nach dem Abdestillieren des Solvens wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Diethylether gewaschen. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase mit konz. Salzsäure wird der abgeschiedene Sulfonylharnstoff mit Methanol und Diisopropylether gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute: 1,45 g als farblose Feststoff mit Fp. 181-182°C (Zers.).

m) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethyl-aminocarbonyl-5-formylamino-benzolsulfonamid (vgl. Bsp. 8 aus Tabelle 1)

Analog Bsp. I) werden 0,88 g 2-Dimethylaminocarbonyl-5-formyl-aminobenzolsulfonamid (Bsp. j) mit 0,89 g 4,6-Dimethoxy-2-phenoxycarbonylamino-pyrimidin und 0,98 g DBU in 10 ml CH₃CN umgesetzt. Man erhält 0,69 g des kristallinen Sulfonylharnstoffes mit Fp.: 126-127°C (Zers.).

n) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-propionylamino-benzolsulfonamid (vgl. Bsp. 22 aus Tabelle 1)

Analog Bsp. I) werden 0,80 g 2-Dimethylaminocarbonyl-5-propionylamino-

benzolsulfonamid mit 0,74 g 4,6-Dimethoxy-2-phenoxycarbonylamino-pyrimidin und 0,82 g DBU in 10 ml CH_3CN umgesetzt. Man erhält 0,68 g des kristallinen Sulfonylharnstoffes mit Fp. 135-140°C (Zers.).

o) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonylamino-benzolsulfonamid-Natriumsalz (vgl. Bsp. 21 aus Tabelle 2)

Zu einem Gemisch aus 0,93 g N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-methoxycarbonyl-aminobenzolsulfonamid in 20 ml CH₃CN setzt man 1,85 ml 1N Natronlauge zu. Nach dem sich eine klare Lösung gebildet hat, wird das Gemisch unter reduziertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit wenig Diisopropylether verrührt. Man erhält so 0,82 g des Salzes mit Fp.: 187-191°C (Zers.)

p) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-formylamino-benzolsulfonamid-Natriumsalz (vgl. Bsp. 1 aus Tabelle 2)

Analog Bsp. o) werden 0,30 g N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-formylamino-benzol-sulfonamid (Bsp. m) und 0,65 ml 1N Natronlauge in 4 ml Methanol und 4 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Man erhält 0,32 g des Salzes; Fp.: 205°C (Zers.)

q) N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-propionylamino-b nzolsulfonamid-Natriumsalz (vgl. Bsp. 12 aus Tabelle 2)

WO 95/29899 PCT/EP95/01344

36

Analog Bsp. o) werden 0,30 g N-{(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl}-2-dimethylamino-carbonyl-5-propionylamino-benzolsulfonamid (Bsp. n) und 0,60 ml 1N Natronlauge in 4 ml Methanol und 4 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Man erhält so 0,31 g des Salzes; Fp.: 212°C (Zers.)

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen werden nach bzw. analog den obigen Beispielen I) bis n) erhalten; die in der nachfolgenden Tabelle 2 beschriebenen Verbindungen nach bzw. analog den obigen Beispielen o) bis q).

Abkürzungen:

Fp. = Schmelzpunkt

Et = Ethyl

Me = Methyl

 $Pr = {}^{n}Pr = n-Propyl$

iPr = Isopropyl

^cPr = Cyclopropyl

 $Bu = {}^{n}Bu = n - Butyl$

ⁱBu = Isobutyl

^tBu = t-Butyl

Ph = Phenyl

Tabelle 1: Verbindungen der Formel (Ia)

$$R^{3}-NH \longrightarrow SO_{2}NHCO-N \longrightarrow N X$$

$$R^{4}$$
(Ia)

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	x	Y	Z	Fp. (°C)
1	н	н	COCH ₃	Н	OMe	OMe	СН	
2	н	н	со-н	н	OMe	OMe	СН	
3	•	•	СООМе	•	•	•	•	
4	•	Me	COCH ₃	•	•		•	
5	•	•	со-н	•	•	-	•	
6	•	•	СООМе	•	•	•	•	
7	•	,	COCF ₃	•	•	•	•	
8	Ме	Me	со-н	•	•	•	•	126-127 (Zers.)
9	*		•	•	•	Me	•	
10	•	*	•	•	•	CI	•	
11	•	•	•	•	Ме	Ме	•	
12	•	•	,	•	Ме	ОМе	N	
13	,	•	•	•	OMe	ОМе	N	
14	•	•	•	•	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	N	
15	•	•	СО-СН ₃	•	OMe	ОМе	СН	182-184 (Zers.)
16	•	•	•	•	•	СІ	•	
17			•	•	•	Me	•	
18	•		•	•	Ме	•	•	

No.	R ¹	R ²	R ³	1-4	1	T		T
<u> </u>	-			R ⁴	×	Y	Z	Fp. (°C)
19	Me	Me	CO-CH ₃	н	OMe	OMe	N	
20	•	<u> </u>	•	<u> </u>	Me	ОМе	-	
21	•	•	•	-	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	•	
22	.•	•	COCH ₂ CH ₃	•	OMe	ОМе	СН	135-140
								(Zers.)
23	•	•	•	•	ОМе	CI	-	
24	•	•	CO-CH ₂ CH ₃	1.	OMe	Me	N	
25	Me	Me	CO- ⁱ Pr	Н	ОМе	OMe	СН	145-149 (Zers.)
26	•	•	•	•	•	CI	•	
27	•	•	•	•	•	Me	•	
28	•	•			Me	•	-	
29	•	•	•	•	OMe	•	N	
30	•	•	CO- ^t Bu	•	•	ОМе	СН	202 (Zers.)
31	•	•	CO- ⁿ Pr		•	•	-	
32	N	•	CO- ⁿ Bu	•	•	•	ļ. —	
33	•	•	CO-n-C ₅ H ₁₁	•	•		-	
34	•	•	CO-CH ₂ CI	•	•	•	•	
35		•	•	•	•	CI ·		
36.	•	•	СО-СНСІ₂		•	ОМе	•	
37	•	•	CO-CCI3	•	•	•	•	
38	•	•	CO-CH ₂ Br	•	•	•	•	
39	•	•	COCF ₃	•	•	•	•	
40	Me	Me	COCF ₃	н	ОМе	Me	•	203 (Zers.)
41	•	•	•	•	•	CI	•	

WO 95/29899 PCT/EP95/01344

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	×	Υ	Z	Fp. (°C)
42	Me	Me	COCF ₃	н	Ме	Ме	СН	
43	•		•	•	ОМе	•	N	
44		•	•	•	•	ОМе	N	
45		•	•	*	OCH ₂ CF ₃	NMe ₂	N	
46	•	•	COCH ₂ OCH ₃	•	OMe	ОМе	СН	
47	•	•	CO-Ph	•		•	•	
48	•	•	c o — O	•	•	•	•	
49	•	•	c o—(\$)	•	•	•	•	
50	Me	Me	CO-CH = CH ₂	н	OMe	ОМе	СН	
51	•	•	CO-C=CH	•	•	•	•	
52			COCCI=CCI ₂	•	•	•	•	
53	*	•	СООМе	•	•	•	-	181-182 (Zers.)
54	•			•	•	Me	•	
55	•	•	•	•	•	CI	•	170-172 (Zers.)
56	•	•	•	•	Me	Me		
57	*		•	•	ОМе	OMe	N	
58	•	•	•	•	OMe	Me	N	138-139 (Zers.)
59	Me	Me	COOEt	Н	ОМе	OMe	СН	138 (Zers.)
60	-	•	•	•	•	Me	•	
61	•	•	•	•	•	CI	•	

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	х	Y	z	Fp. (°C)
62	Me	Me	COOEt	н	Me	Me	СН	
63	<u> • </u>	<u> </u>	•	•	ОМе	Me	N	
64	Me	Me	CO0 ⁱ Pr	н	OMe	ОМе	СН	
65	•	•	COOCH ₂ CH ₂ CI	•	•	•	•	154-155 (Zers.)
66		•	•	•	OMe	CI	•	
67	•	•	•	•	•	Me	1.	
68	•	•	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Br	•	•	ОМе	1.	
69	•	•	CO2CH2CCI3	•	•	•	•	
70	•	•	CO-NH ₂	•	•	•	•	
71		•	CO-NHMe	•	•	•	-	
72	•	•	CONHEt	•	•	-	•	144 (Zers.)
73	•	•	CONMe ₂	•	•	•	-	
74	•	•	CONEt ₂	•	•	•	•	
75		•	CO-N(Me)-OMe	•	•	•	-	
76	Me	Me	CS-NHMe	н	ОМе	ОМе	СН	
77	•	•	SO₂CH₃	•	•	•	•	190-191 (Zers.)
78	•	•	•	•	•	CI	•	
79	•	•		•	Ме	Me	•	
80	•	•	•	•	Me	ОМе	N	
81	•	•	SO ₂ Et	•	•		•	
82	Ме	Ме	SO ₂ Et	н	ОМе	ОМе	СН	
83	•	. •	•		•	CI	•	
84	•	•	•	•	Me	Me	•	
85	•	•	SO ₂ CH ₂ CI	•	OMe	ОМе	СН	

PCT/EP95/01344

	1							
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	×	Y	z	Fp. (°C)
86	Me	Me	SO ₂ CH ₂ F	н	OMe	ОМе	СН	
87	•	•	SO ₂ NHMe	•	•	•	•	128-129 (Zers.)
88	•	•	SO ₂ NMe ₂	•	•	•	•	
89	Et	Et	со-н	•	•	-	•	64-67
90	Et	Et	СО-СН₃	Н	ОМе	ОМе	СН	195-197 (Zers.)
91	•	•	СООМе	•	•	•	•	
92	-(CH	214-	со-н	•		•	•	
93	•		CO-CH ₃	•	•	•	•	
94	•		СООМе	•	•	•	•	
95	-O-(CH ₂) ₃ -		со-н	•	•	•	•	
96	•		CO-CH ₃	•	•	•	-	
97			COOCH3	•	•	•	•	
98	-O-(CH	12}4-	СО-Н	•		•	-	
99	•		CO-CH ₃	•	•	•	•	
100			СООМе	•	•	•	•	
101	-(CH ₂) ₂ -O	-(CH ₂) ₂ -	СО-Н	н	ОМе	OMe	СН	
102	•		CO-CH ₃	•	•	•	٠	
103	•		CO-CH ₂ CH ₃	•	•	•	•	
104	ОМе	Ме	CO-CH ₃	•	•	•	•	
105	•	•	СООМе		•	•	•	
106	Ме	Ме	со-н	Me	•	•	•	
107	Ме	Me	со-сн₃	Ме	OMe	ОМе	СН	-
108	•	•	CO-CH ₂ CH ₃	٠	•	•	•	
109	•	*	СООМе	•	•	•	•	

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	×	Y	Z	Fp. (°C)
110	•	•	COCF ₃	•	•	•	•	
111	Н	Ph	сосн3	н	ОМе	OMe	СН	·
112	•	•	COOCH ₃	•	•	•	•	
113	Ме	•	•	•	•	•	•	
114	Me	Me	CO-Et	•	Me	Me	СН	
115	•	•	CO- ^c Pr	•	OMe	OMe	•	196-197 (Zers.)
116	Me	Et	со-н	•	OMe	OMe	СН	90 (Zers.)
117	Me	ⁿ Pr	со-н	•	•	-	•	
118	Et	Me	CO-CH ₃	•	•	•	•	192-195

Tabelle 2: Verbindungen der Formel (lb)

$$R^{3}-HN \longrightarrow SO_{2}N-CO-NR^{4} \longrightarrow N \longrightarrow X$$

$$M$$
(IIb)

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	М	x	Y	z	Fp. (°C)
1	Me	Ме	со-н	Н	Na	OMe	ОМе	СН	205 (Zers.)
2	•	•	•	•	К	OMe	OMe	СН	
3	•	•	•	•	NH ₄	•	•	•	
4		•	•	•	HNEt ₃	•	•	•	
5	•	•	•	•	Na	OMe	CI	•	
6	•	•	•	•	•	OMe	Me	N	

		T	T			T		7	
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	м	х	Y	z	Fp. [°C]
7	•	•	CO-CH ₃			•	ОМе	СН	196 (Zers.)
8		,	D		K	a	я		
9	•	•	•		Na		Ci	,	
10			0			Мe	Me		
11	Me	Me	со-сн ₃	н	Na	OMe	Me	N	
12	•	•	COCH ₂ CH ₃		6	OMe	OMe	СН	212 (Zers.)
13	•	•		•	D	OMe	CI	СН	
14		•	D	0	0	OMe	Ме	N	
15	•	•	9	6	a	NMe ₂	OCM ₂ CF ₃	N	
16	•	•	CO- ⁱ Pr		a	OMe	OMe	СН	208 (Zers.)
17		•	COCF ₃	•	a	•		•	198-201 (Zers.)
18	•	•	a	9	0	0	CI	0	
19	Me	Me	COCF ₃	н	Na	OMe	Me	N	
20		•	СООМе	D	a	•	a	8	167-170 (Zers.)
21	7	•	•	8	a	OMe	OMe	СН	187-191 (Zers.)
22	Me	Me	СООМе	н	Na	ОМе	CI	СН	267-270 (Zers.)
23	0	0	o		0	6	Me		
24	•	•	a	0	a·	Me	0	0	
25	•	•	p		ĸ	OMe	OMe	.,	
26	•	•	COOEt	,	Na	a	a	•	194-198 (Zers.)

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	м	х	Y	z	Fp. [°C]
27	•	•	COO ⁱ Pr	•	•	•	•	•	
28	•	•	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CI	•	•	•	•	•	159-165 (Zers.)
29		•	SO₂CH₃	•	•	•	•	•	130-134 (Zers.)
30	Me	Me	SO ₂ NHMe	н	Na	OMe	ОМе	СН	187-189 (Zers.)
31	•	•	SO ₂ CH ₂ CI	•	•	•	•	•	
32	•	-	CO- ^c Pr	•	•	•	•	•	194 (Zers.)
33	•	•	CO-NHEt	•	•	•	•	•	195-198 (Zers)
34	•	•	CO-¹Bu	•	•	•	•	•	201 (Zers.)
35	•	Et	СО-Н	•	•		•	•	
36	•	ⁿ Pr	со-н	•	•	•	•	•	

B. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer
 Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurinsaures

WO 95/29899

PCT/EP95/01344

45

Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) mit 6

 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3

 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),
 - 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,
 - 5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,
 - 3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und
 - 7 Gewichtsteile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),

- 5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium
- 2 Gewichtst ile oleoylm thyltaurinsaures Natrium,
- 1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,
- 17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und
- 50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

C. Biologische Beispiele

1. Unkrautwirkung im Vorauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkraufpflanzen wurden in Plastiktöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden dann als wäßrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 I/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung wurden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf. Beispielsweise haben die Verbindungen der Beispiele 8, 15, 22, 25, 30, 40, 44, 53, 55, 58, 59, 65, 72, 77, 87, 115 und 116 aus der Tabelle 1 und die Verbindungen der Beispiele 1, 7, 12, 16, 17, 20, 21, 22, 26, 28-30 und 32-35 aus der Tabelle 2

sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen wie Sinapis alba, Chrysanthemum segetum, Avena sativa, Stellaria media, Alopecurus myosuroides und Lolium multiflorum im Vorauflaufverfahren bei einer Aufwandmenge von 0,3 kg und weniger Aktivsubstanz pro Hektar.

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 I/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf. Beispielsweise haben die Verbindungen der Beispiele 8, 15, 22, 25, 30, 40, 44, 53, 55, 58, 59, 65, 72, 77, 87, 115 und 116 aus der Tabelle 1 und die Verbindungen der Beispiele 1, 7, 12, 16, 17, 20, 21, 22, 26, 28-30 und 32-35 sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen wie Sinapis alba, Stellaria media, Alopecurus myosuroides, Lolium multiflorum, Chrysanthemum segetum und Avena sativa im Nachauflaufverfahren bei einer Aufwandmenge von 0,3 kg und weniger Aktivsubstanz pro Hektar.

3. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus wurden Samen einer größeren Anzahl von Kulturpflanzen und Unkräutern in sandigem Lehmboden ausgelegt und mit

WO 95/29899 PCT/EP95/01344

48

Erde abgedeckt. Ein Teil der Töpf wurde sofort wie unter Abschnitt 1 beschrieben behandelt, die übrigen im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt hatten und dann wie unter Abschnitt 2 beschrieben mit den erfindungsgemäßen Substanzen der Formel (I) in unterschiedlichen Dosierungen besprüht. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wurde mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen zweikeimblättrige Kulturen wie z.B. Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben und Kartoffeln im Vorund Nachauflaufverfahren selbst bei hohen Wirkstoffdosierungen ungeschädigt ließen. Einige Substanzen schonten darüber hinaus auch Gramineen-Kulturen wie z.B. Gerste, Weizen, Roggen, Sorghum-Hirsen, Mais oder Reis. Die Verbindungen der Formel (I) weisen somit eine hohe Selektivität bei Anwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Kulturen auf.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

worin

W¹ ein Sauerstoff- oder Schwefelatom.

W² ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,

n 0, 1, 2 oder 3,

R Halogen, Alkyl oder Alkoxy, und zwar, wenn n größer 1 ist, unabhängig von anderen Substituenten R,

R¹ Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest,

R² Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest.

oder die Gruppe

NR¹R² einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 8 Ringatomen, der unsubstituiert oder substituiert ist und das N-Atom der Gruppe NR¹R² als Heteroringatom enthält und weitere Heteroringatome enthalten kann,

R³ einen Acylrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest,

X, Y unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiert ist, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkinyloxy und

Z CH oder N bedeuten.

- 2. Verbindungen und deren Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- R¹ H oder Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Phenyl, wobei jeder der neun letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist und insgesamt bis zu 24 C-Atomen enthält,
- R² H oder Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist und insgesamt bis zu 24 C-Atomen enthält,

oder die Gruppe

- NR¹R² einen unsubstituierten oder substituierten heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, wobei die Gruppe bis zu insgesamt 18 C-Atomen enthält,
- R³ Acyl mit bis zu 24 C-Atomen,
- R⁴ H oder Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, wobei jeder der 3 letztgenannten Reste bis zu 12 C-Atomen enthält, bedeuten.

3. Verbindungen und deren Salze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

gekennzeichnet, daß

- R¹ H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkinyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkenoxy, C₂-C₁₂-Alkinoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, wobei jeder der acht letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, CO-R⁵, OR⁶, NR⁷R⁸, SR⁹, SO-R¹⁰ und SO₂-R¹¹ substituiert ist, oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,
- H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkinyl, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, COR¹², OR¹³, NR¹⁴R¹⁵, SR¹⁶, SO-R¹⁷ und SO₂-R¹⁸ substituiert ist,

oder die Gruppe

PCT/EP95/01344

51

- ${\rm NR}^{1}{\rm R}^{2}$ einen heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, NO₂, N₃ und CN substituiert
- $CO-R^{19}$, $CS-R^{20}$, SO_2-R^{21} , $SO-R^{21}$ oder $C(=NR^{21})-R^{19}$, \mathbb{R}^3
- H, C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl, R⁴
- H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_2 - C_5 - R^5 Alkenoxy, C2-C5-Alkinoxy, NR²²R²³ oder OH,
- R^6 H, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Haloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Haloalkenyl, C₂-C5-Alkinyl, C2-C5-Haloalkinyl,
- $\mathsf{H},\,\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_5\text{-}\mathsf{Alkyl},\,\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_5\text{-}\mathsf{Alkenyl},\,\mathsf{C}_2\text{-}\mathsf{C}_5\text{-}\mathsf{Alkinyl},\,\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_5\text{-}\mathsf{Alkoxy},\,\mathsf{CO}\text{-}\mathsf{CH}_3,$ R^7 CO-H, COOCH2,
- R⁸ H, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl oder die Gruppe
- ${\rm NR}^7{\rm R}^8$ einen heterocyclischen Ring aus vier bis acht Ringatomen, der bis zu zwei weitere Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, NO₂, N₃ und CN substituiert ist,
- H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -R⁹ Haloalkenyl, C2-C5-Haloalkinyl,
- R¹⁰ C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkenyl, C2-C5-Haloalkinyl,
- C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -R¹¹ Haloalkenyl, C₂-C₅-Haloalkinyl, C₁-C₅-Alkoxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder C5-C8-Cycloalkenyl,
- R12 einen Rest analog R⁵,
- R¹³ einen Rest analog R⁶,
- R¹⁴ einen Rest analog R7,
- R¹⁵ einen Rest analog R8

oder die Gruppe

- NR¹⁴R¹⁵ eine Gruppe analog NR⁷R⁸,
- R¹⁶ einen Rest analog R⁹.
- R¹⁷ einen Rest analog R¹⁰,
- R¹⁸ einen Rest analog R¹¹,
- H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₂-C₁₂-Alkinyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₂-C₁₂-Alkenoxy, C₂-C₁₂-Alkinoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-Alkyl)-amino, N-C₁-C₄-Alkoxy-N-C₁-C₄-alkyl-amino, wobei jeder der 13 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, CO-R²⁴, OR²⁵, NR²⁶R²⁷, SR²⁸, SOR²⁹ und SO₂R³⁰ substituiert ist, oder einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylaminorest,
- R²⁰ einen Rest analog R¹⁹,
- R²¹ einen Rest analog R¹¹,
- R²² H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_2 - C_5 -Alkenoxy, C_2 - C_5 -Alkinoxy, wobei jeder der letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, Amino, mono- und disubstituiertes Amino, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkylsulfinyl und C_1 - C_3 -Alkylthio substituiert ist,
- R²³ H, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkinyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₂-C₅-Alkenoxy, wobei jeder der 5 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Azido, Amino, mono- und disubstituiertes Amino, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfonyl und C₁-C₃-Alkylsulfinyl substituiert ist,

oder die Gruppe

NR²²R²³ einen heterocyclischen Ring analog NR⁷R⁸,

- R²⁴ H, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, NH₂, mono- bzw. disubstituiertes Amino,
- R^{25} H, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R^{26} H, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, CO-CH₃, CO-H,
- R²⁷ H, C₁-C₃-Alkyl

53

oder die Gruppe

NR²⁶R²⁷ eine Gruppe analog NR²²R²³,

- R²⁸ H, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Haloalkenyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R^{29} C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Haloalkyl, C_2 - C_5 -Alkinyl, C_2 - C_5 -Haloalkinyl,
- R³⁰ analog R²⁹ und
- X, Y unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio substituiert ist, $\text{Mono- oder Di}(C_1\text{-}C_4\text{-alkyl}) \text{amino, } C_3\text{-}C_6\text{-Cycloalkyl, } C_3\text{-}C_5\text{-Alkenyl oder } C_3\text{-}C_5\text{-Alkinyloxy}$

bedeuten.

- 4. Verbindungen und deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe NHR³ am Phenylring in meta-Stellung zur SO₂-Gruppe und in para-Stellung zur Gruppe CW¹-NR¹R² steht und daß
- W¹ ein Sauerstoffatom.
- W² ein Sauerstoffatom,
- n O
- R^1 H, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl und C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiert ist,
- R² H, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy oder die Gruppe
- NR¹R² einen heterocyclischen Ring aus 5 oder 6 Ringatomen, der bis zu einem weiteren Heteroringatom aus der Gruppe N und O im Ring enthalten kann und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₂-Alkyl substituiert ist,
- R³ CO-R¹⁹, CS-R²⁰ oder SO₂-R²¹,

R⁴ H oder CH₃,

R¹⁹ H, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenoxy, C₂-C₄-Alkinoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, N-C₁-C₂-Alkoxy-N-C₁-C₂-alkyl-amino, wobei jeder der 10 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

oder einen Phenyl- oder Phenoxyrest, der unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl und C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiert ist,

R²⁰ einen Rest analog R¹⁹ und

 R^{21} C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, einer der Reste X und Y

Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_2 -Alkoxy und C_1 - C_2 -Alkylthio substituiert ist, oder Mono- oder Di(C_1 - C_2 -alkyl)amino und

der andere der Reste X und Y

 $\label{eq:c1-C2-Alkyl} \textbf{C}_1\textbf{-C}_2\textbf{-Alkyl}, \ \textbf{C}_1\textbf{-C}_2\textbf{-Alkoxy}, \ \textbf{C}_1\textbf{-C}_2\textbf{-Haloalkoxy} \ \text{oder} \ \textbf{C}_1\textbf{-C}_2\textbf{-Alkylthio} \ \text{und}$

Z CH oder N bedeuten.

- 5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) eine Verbindung der Formel (II)

$$(R)_{n} \longrightarrow CW^{1} - NR^{1}R^{2}$$

$$SO_{2}NH_{2}$$

$$R^{3}$$

$$(II)$$

mit inem heterocyclischen Carbamat der Formel (III),

$$R * O - C O - N R \stackrel{4}{\leftarrow} \underbrace{\bigcirc_{N}^{N}}_{Y}^{X} \qquad (III)$$

worin

 R^* unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, umsetzt oder

b) ein Sulfonylisocyanat der Formel (IV)

mit einem heterocyclischen Amin der Formel (V)

$$\begin{array}{c|c} R^4 - HN & N & X \\ N & Z & (V) \end{array}$$

umsetzt oder

c) ein Sulfochlorid der Formel (VI)

$$(R)_{n} \longrightarrow CW^{1} - NR^{1}R^{2}$$

$$SO_{2}CI$$

$$R^{3}$$

$$(VI)$$

mit einem heterocyclischen Amin der genannten F rmel (V) in Gegenwart eines Cyanats umsetzt oder

d) ein Sulfonamid der genannten Formel (II) mit einem (Thio-)Isocyanat der Formel (VII)

$$W^{2} = C = N - \langle \bigcirc_{N}^{N} Z \rangle_{Y}^{X}$$
 (VII)

in Gegenwart einer geeigneten Base, wie z.B. Kaliumcarbonat oder Triethylamin, umsetzt,

wobei in den obigen Formeln (II) bis (VII) die Reste R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , W^1 , W^2 , X, Y und Z sowie der Index n wie in Formel (I) definiert sind und wobei in den Varianten a) - c) zunächst Verbindungen der Formel (I) erhalten werden, in denen W^2 ein Sauerstoffatom bedeutet.

- 6. Herbizides oder pflanzenwachstumsregulierendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder eines ihrer Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen oder zur Wachstumsregulierung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder eines ihrer Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf die Schadpflanzen bzw. Pflanzen, deren Pflanzensamen oder die Fläche, auf der die Pflanzen wachsen, appliziert.
- 8. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

- 9. Verbindungen der Formeln (II), (IV), (VI), wie sie in Anspruch 5 definiert sind.
- 10. Verbindungen der Formel (VIII)*

worin

Z* NHR³, NH₂ oder NO₂ bedeutet und

R, n, R^1 , R^2 , R^3 und W^1 wie in Formel (I) nach Anspruch 1 definiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. aional Application No PCT/EP 95/01344

A. CLASSI IPC 6	CO7D239/42 A01N47/36 CO7D2 CO7D239/46 CO7D239/52	51/12 C07D251/16 C07	/D251/46
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC	
	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by class ${\tt CO7D}$	afication symbols)	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent	that such documents are included in the fields	s searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of dat	ta hase and, where practical, search terms used	4)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 892 946 (E.I. DU PONT D AND COMPANY) 9 January 1990 cited in the application see column 3 - column 7; claim see column 131 - column 140		1-10
P,X	DE,A,42 36 902 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 5 May 1994 cited in the application see page 104; claims		1-10
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are lists	ed in annex.
'A' docume consider to filing of the citation other of the current later the citation of the citation of the citation of the citation other of the citation of	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"I" later document published after the or priority date and not in conflict cited to understand the principle of invention "X' document of particular relevance; to cannot be considered novel or can involve an inventive step when the "Y' document of particular relevance; to cannot be considered to involve and document is combined with one of ments, such combined with one of ments, such combined with one of in the art. "&' document member of the same path Date of mailing of the international of the same path o	with the application but if the claimed invention not be considered to document is taken alone the claimed invention inventive step when the more other such docu- vious to a person skilled ent family
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI 2280 HV Ripswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer De Jong, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No PCT/EP 95/01344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent (memb	Publication date	
US-A-4892946	09-01-90	US-A-	4394506	19-07-83
		US-A-	4305884	15-12-81
		AT-T-	7840	15-06-84
		AU-B-	534499	02-02-84
		AU-A-	6479280	01-10-81
		CA-A-	1150255	19-07-83
		EP-A.B	0030138	10-06-81
		JP-A-	56090068	21-07-81
		US-A-	4383113	10-05-83
		US-A-	4592978	03-06-86
•		US-A-	4545808	08-10-85
		US-A-	4627873	09-12-86
		US-A-	4689072	25-08-87
		EP-A-	0034431	26-08-81
DE-A-4236902	05-05-94	AU-B-	5371794	24-05-94
DE-W-4720205	03 03 34	CN-A-	1087631	08-06-94
		WO-A-	9410154	11-05-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01344

A. KLASS IPK 6	THIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D239/42 A01N47/36 C07D251/ CO7D239/46 C07D239/52	12 CO7D251/16 CO7	/D251/46
Nach der In	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymho CO7D	ole)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebi	iete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultuerte elektronische Datenhank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwende	ete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US,A,4 892 946 (E.I. DU PONT DE N AND COMPANY) 9. Januar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3 - Spalte 7; Ansprü siehe Spalte 131 - Spalte 140		1-10
P,X	DE,A,42 36 902 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 5. Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 104; Ansprüche		1-10
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siche Anhang Patentfamilie	
"Besondere "A" Veröff aber r "E" älteres Anme "L." Veröff schen ander soll o ausge "O" Veröff eine F "P" Veröff dem r Datum des	E Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen ildedatum veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- een zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenhenent genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Theorie ängegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer B- kann allein aufgrund dieser Veröffe erfinderischer Tätigkeit beruhend b "Y" Veröffentlichung von besonderer B- kann nicht als auf erfinderischer B- werden, wenn die Veröffentlichung	thicht worden ist und mit der n nur zum Verständnis des der eips oder der ihr zugrundeliegenden edeutung; die beanspruchte Erfindung entlichung nicht als neu oder auf setrachtet werden edeutung; die beanspruchte Erfindung ätigkeit beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen ein Verbindung gebracht wird und ann naheliegend ist selben Patentfamilie ist
Name und	Postanschrist der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter De Jong, B	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angahen zu Veröffentlichungen, die zur selhen Patentfamilie gehören

Inta ionales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01344

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US-A-4892946	09-01-90	US-A-	4394506	19-07-83	
		US-A-	4305884	15-12-81	
		AT-T-	7840	15-06-84	
		AU-B-	534499	02-02-84	
		AU-A-	6479280	01-10-81	
•		CA-A-	1150255	19-07-83	
		EP-A,B	0030138	10-06-81	
		JP-A-	56090068	21-07-81	
		US-A-	4383113	10-05-83	
		US-A-	4592978	03-06-86	
		US-A-	4545808	08-10-85	
		US-A-	4627873	09-12-86	
		US-A-	4689072	25-08-87	
		EP-A-	0034431	26-08-81	
DE-A-4236902	05-05-94	AU-B-	5371794	24-05-94	
		CN-A-	1087631	08-06-94	
		WO-A-	9410154	11-05-94	

		•			
				,	
			•		
-					
	,				